

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-223393

(43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 35/22  
C01G 51/00  
H01L 35/32  
H01L 35/34

(21)Application number : 2000-032595

(71)Applicant : NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL  
SCIENCE & TECHNOLOGY METI

(22)Date of filing : 10.02.2000

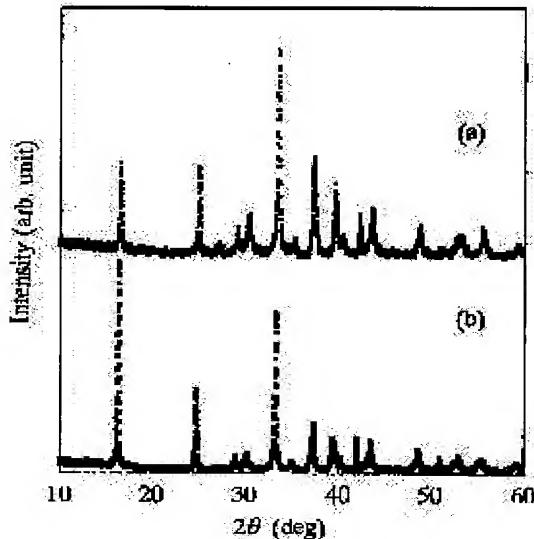
(72)Inventor : FUNAHASHI RYOJI  
MATSUBARA ICHIRO  
SODEOKA MASARU

## (54) COMPOSITE OXIDE WITH HIGH SEEBECK FACTOR AND ELECTRIC CONDUCTIVITY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material of high heat-resistance, chemical-resistance, and the like comprising an element of less toxicity and provided with a high thermoelectric conversion efficiency.

**SOLUTION:** A composite oxide is provided which is expressed by a general expression  $\text{Ca}_{3-x}\text{RE}_x\text{Co}_4\text{O}_y$  (RE is rare-earth element,  $0 \leq x \leq 0.5$ , and  $8.5 \leq y \leq 10$ ), with a Seebeck factor as  $100 \mu\text{V}/\text{k}$  or higher at  $300^\circ \text{ C}$  or above and electric conductivity as  $103 \text{ S/m}$  or higher.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3443641

[Date of registration] 27.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-223393  
(P2001-223393A)

(43)公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 35/22  
C 01 G 51/00  
H 01 L 35/32  
35/34

識別記号

F I  
H 01 L 35/22  
C 01 G 51/00  
H 01 L 35/32  
35/34

テマコード\* (参考)  
4 G 0 4 8

A  
A

審査請求 有 請求項の数 4 O.L. (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-32595(P2000-32595)

(22)出願日 平成12年2月10日 (2000.2.10)

(71)出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 舟橋 良次

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 松原 一郎

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 袖岡 賢

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

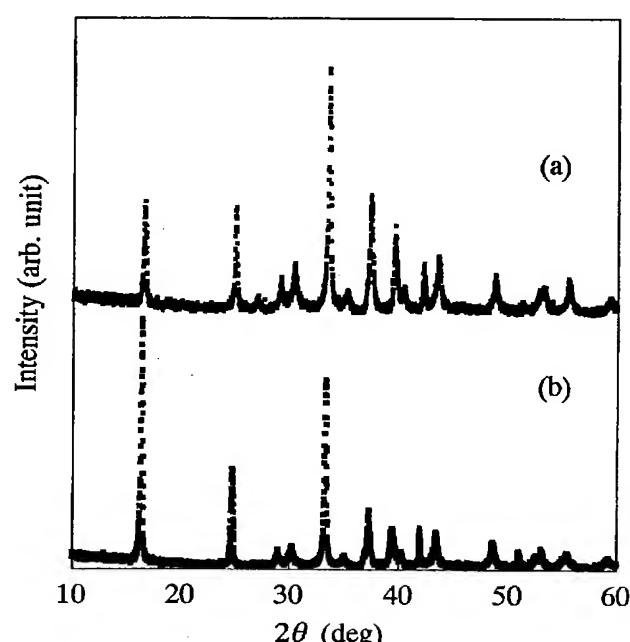
Fターム(参考) 4G048 AA05 AB01 AC08 AD08 AE05

(54)【発明の名称】 高いゼーベック係数と高い電気伝導度を有する複合酸化物

(57)【要約】

【課題】 毒性が少ない元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する材料を提供する。

【解決手段】 一般式:  $C_{a_{3-x}} R_{E_x} C_{o_4} O_y$  (式中、R Eは希土類元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $8.5 \leq y \leq 10$ である) で表され、300°C以上の温度でゼーベック係数  $100 \mu V/K$ 以上、電気伝導度  $10^3 S/m$ 以上であることを特徴とする複合酸化物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式： $\text{Ca}_{3-x}\text{RE}_x\text{Co}_4\text{O}_y$ （式中、 $\text{R}$ は希土類元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $8.5 \leq y \leq 10$ である）で表され、 $300^\circ\text{C}$ 以上の温度でゼーベック係数 $100\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、電気伝導度 $10^3\text{S}/\text{m}$ 以上であることを特徴とする複合酸化物。

【請求項2】 $\text{RE}$ が、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 及び $\text{Lu}$ から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項1に記載の複合酸化物。

【請求項3】酸素欠損ペロブスカイト構造を有する請求項1又は2に記載の複合酸化物。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物からなるP型熱電変換材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高いゼーベック係数と高い電気伝導度を有する複合酸化物、及び該酸化物を用いた熱電変換材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度しかなく、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようすることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中（室温）に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般的の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、さらに燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電ができる。

【0004】このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料が必要となる。現在、高い熱電変換効率を有する物質として知られているものは、金属間化合物であり、その中でも最も高い変換効率を有する材料は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ で

ある。しかしながら、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の熱電変換効率は高々10%程度であり、また $200^\circ\text{C}$ 以下の温度でしか利用できない。しかも、 $\text{Te}$ が毒性を有することを考慮すると、実用材としての応用には限界がある。このため、毒性が少ない元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。

【0005】耐熱性や化学的耐久性に優れた材料としては金属酸化物が考えられるが、金属酸化物の熱電変換効率は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と比較して一桁低いのが現状である。これは、従来知られている $1 \times 10^3\text{S}/\text{m}$ 以上の電気伝導度を有する酸化物では、ゼーベック係数が数十 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度の低い値しか示さないためである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、毒性が少ない元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する材料を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した熱電変換材料の現状に鑑みて種々の研究を重ねた結果、希土類元素、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Co}$ 及び $\text{O}$ を構成元素として含む特定組成の複合酸化物が、高いゼーベック係数と電気伝導度を有するものであり、熱電変換素子における熱電変換材料として有用であることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記の複合酸化物及び熱電変換材料を提供するものである。

1. 一般式： $\text{Ca}_{3-x}\text{RE}_x\text{Co}_4\text{O}_y$ （式中、 $\text{R}$ は希土類元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $8.5 \leq y \leq 10$ である）で表され、 $300^\circ\text{C}$ 以上の温度でゼーベック係数 $100\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、電気伝導度 $10^3\text{S}/\text{m}$ 以上であることを特徴とする複合酸化物。

2.  $\text{RE}$ が、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 及び $\text{Lu}$ から選ばれた少なくとも一種の元素である上記項1に記載の複合酸化物。

3. 酸素欠損ペロブスカイト構造を有する上記項1又は2に記載の複合酸化物。

4. 上記項1～3のいずれかに記載の複合酸化物からなるP型熱電変換材料。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物は、一般式： $\text{Ca}_{3-x}\text{RE}_x\text{Co}_4\text{O}_y$ で表されるものである。式中、 $\text{R}$ は、希土類元素であり、具体的には、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 及び $\text{Lu}$ から選ばれた少なくとも一種の元素を用いることができる。 $x$ の値は、0.1以上、0.5以下、好ましくは0.1以上、0.25以下であり、 $y$ の値は、8.5以上、10以

下、好ましくは8.8以上、9.2以下である。

【0010】この様な複合酸化物は、公知の酸素欠損ペロブスカイトである $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ と同様の酸素欠損ペロブスカイト構造を有するものである。この点を明確にするために、後述する実施例1で得た複合酸化物についての粉末X線回折パターンを図1に示す。図1において、(a)が本発明複合酸化物のX線回折パターンであり、(b)が $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ のX線回折パターンである。このX線回折パターンによれば、本発明の複合酸化物は、不純物相によるピークが観察されないことから、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ のCaサイトが希土類元素によって、置換されたものであることが判る。

【0011】上記特定の組成を有する本発明の複合酸化物は、300°C以上の温度で、 $100 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上のゼーベック係数と $10^3 \text{S}/\text{m}$ 以上の電気伝導度を有するものである。この様に高いゼーベック係数と高い電気伝導度を同時に有することにより、本発明の複合酸化物を熱電変換素子の熱電変換材料として用いた場合に、高い熱電変換効率を発揮することができる。更に、該複合酸化物は、耐熱性、化学的耐久性等が良好であって、毒性が少ない元素により構成されており、熱電変換材料として実用性の高いものである。

【0012】本発明の複合酸化物は、原料物質を所定の配合比率で混合し、酸化性雰囲気中で焼成することによって得ることができる。

【0013】原料物質は、焼成により目的とする複合酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等を使用できる。例えば、Ca源としては、酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）、塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）、炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）、硝酸カルシウム（ $\text{Ca(NO}_3)_2$ ）、水酸化カルシウム（ $\text{Ca(OH)}_2$ ）、ジメトキシカルシウム（ $\text{Ca(OCH}_3)_2$ ）、ジエトキシカルシウム（ $\text{Ca(OC}_2\text{H}_5)_2$ ）、ジプロポキシカルシウム（ $\text{Ca(OC}_3\text{H}_7)_2$ ）等を使用でき、希土類元素（RE）源としては、酸化物（ $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、例えば、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ）、硝酸塩（ $\text{RE(NO}_3)_3$ ）、塩化物（ $\text{RECl}_3$ ）、水酸化物（ $\text{RE(OH)}_3$ ）、アルコキシド化合物（ $\text{RE(OCH}_3)_3$ 、 $\text{RE(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{RE(OC}_3\text{H}_7)_3$ 等）を使用でき、Co源としては酸化コバルト（ $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等）、塩化コバルト（ $\text{CoCl}_2$ ）、炭酸コバルト（ $\text{CoCO}_3$ ）、硝酸コバルト（ $\text{Co(NO}_3)_2$ ）、水酸化コバルト（ $\text{Co(OH)}_2$ ）、ジプロポキシコバルト（ $\text{Co(OCH}_3)_2$ ）等を使用できる。また本発明の複合酸化物の構成元素を二種以上含む化合物を原料物質として使用してもよい。

【0014】焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用でき、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中で焼成すればよい。

【0015】焼成温度及び焼成時間については、目的と

する複合酸化物が形成される条件とすればよく、特に限定されないが、例えば、920～1100°C程度で20時間～40時間程度焼成すればよい。尚、原料物質として炭酸塩や有機化合物等を用いる場合には、焼成する前に予め仮焼して原料物質を分解させた後、焼成して目的の複合酸化物を形成することが好ましい。例えば、原料物質として、炭酸塩を用いる場合には、800～900°C程度で10時間程度焼成した後、上記した条件で焼成すればよい。

【0016】生成する複合酸化物中の酸素量は、焼成時の酸素分圧、焼成温度、焼成時間等により制御することができ、酸素分圧が高い程、上記一般式におけるyの値を高くすることができる。

【0017】この様にして得られる本発明の複合酸化物は、高いゼーベック係数と高い電気伝導度を同時に有するものあり、熱電変換素子の熱電変換材料として有効に用いることができる。

【0018】本発明の複合酸化物を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の一例の模式図を図2に示す。熱電変換素子の構造は、公知の熱電変換素子と同様であり、高温部用基板1、低温部用基板2、P型熱電変換材料3、N型熱電変換材料4、電極5、導線6等により構成される熱電変換素子において、本発明の複合酸化物をP型熱電変換材料として用いればよい。

### 【0019】

【発明の効果】本発明の複合酸化物は、高いゼーベック係数と高い電気伝導度を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた複合酸化物である。

【0020】該複合酸化物は、従来の金属間化合物材料では不可能であった、高温での熱電変換材料としての応用が可能である。従って、本発明の酸化物材料を熱電発電システム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することができる期待される。

### 【0021】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明の特徴とすることをより一層明確にする。

#### 実施例1

Ca源として炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）、Gd源として酸化ガドリニウム（ $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ）及びCo源として酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）を用い、 $\text{Ca} : \text{Gd} : \text{Co}$ （モル比）=2.5:0.5:4となる様に、原料物質を十分に混合した後、アルミナルツボに入れて、電気炉中で800°Cで10時間仮焼した。この仮焼物を粉碎し、加圧成形後、酸素気流中で、920°Cで40時間焼成して、複合酸化物を合成した。得られた複合酸化物は、化学式： $\text{Ca}_{2.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ で表されるものであった。

【0022】得られた複合酸化物の100°C～700°Cにおけるゼーベック係数（S）の温度依存性を示すグラ

フを図3に示す。図3において、○印は、本発明の複合酸化物についての測定結果であり、□印は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ についての測定結果である。図3から、この複合酸化物が、300°C～700°Cの温度範囲において、100 μV/K以上のゼーベック係数を示すことが判る。

【0023】更に、該複合酸化物について、直流四端子法により測定した電気伝導度(σ)の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、該複合酸化物の電気伝導度は、温度の上昇に伴って増加する半導体的挙動を示し、300°Cでは $3 \times 10^3 \text{ S/m}$ を上回る高い値となることが判る。

#### 実施例2～16

原料として用いる希土類元素化合物を下記表1に示す化合物に代えること以外は、実施例1と同様にして、一般式： $\text{Ca}_{2.5}\text{RE}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物を作製した。

【0024】得られた各複合酸化物について、ゼーベック係数(S)及び電気伝導度(σ)の測定結果を表1に示す。

#### 【0025】

【表1】

実施例 No.	R E		ゼーベック係数 (μV/K)	電気伝導度 ( $10^3 \text{ S/m}$ )	測定温度 (°C)
	種類	原料化合物			
1	Gd	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	170	4.3	600
2	Sc	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	152	4.8	700
3	Y	$\text{Y}_2\text{O}_3$	163	4.5	500
4	La	$\text{La}_2\text{O}_3$	145	4.2	500
5	Ce	$\text{CeO}_2$	140	3.8	500
6	Pr	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	155	4.5	500
7	Nd	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	160	4.6	500
8	Sm	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	154	4.0	500
9	Eu	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	120	5.2	600
10	Tb	$\text{Tb}_2\text{O}_7$	135	3.6	600
11	Dy	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	147	3.9	600
12	Ho	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	150	4.1	700
13	Er	$\text{Er}_2\text{O}_3$	158	4.2	700
14	Tm	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	142	4.5	700
15	Yb	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	139	4.8	700
16	Lu	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	120	5.3	700

#### 【0026】実施例17～32

原料として用いる希土類元素化合物を下記表2に示す化合物とし、原料物質の混合割合を $\text{Ca} : \text{RE} : \text{Co}$ (モル比) = 2.75 : 0.25 : 4とし、焼成条件を1000°Cで30時間としたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式： $\text{Ca}_{2.75}\text{RE}_{0.25}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表

される複合酸化物を作製した。

【0027】得られた各複合酸化物について、ゼーベック係数(S)及び電気伝導度(σ)の測定結果を表2に示す。

#### 【0028】

【表2】

実施例 No.	R E		ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)	電気伝導度 ( $10^3$ S/m)	測定温度 (°C)
	種類	原料化合物			
17	Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157	5.2	600
18	Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	5.6	700
19	Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	5.3	500
20	La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	5.8	500
21	Ce	CeO <sub>2</sub>	138	5.8	500
22	Pr	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142	5.5	500
23	Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156	5.4	500
24	Sm	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	5.5	500
25	Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115	6.0	600
26	Tb	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127	5.8	600
27	Dy	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136	5.7	600
28	Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145	5.5	700
29	Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145	5.4	700
30	Tm	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	5.9	700
31	Yb	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132	5.9	700
32	Lu	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115	6.3	700

## 【0029】実施例33～48

原料として用いる希土類元素化合物を下記表3に示す化合物とし、原料物質の混合割合をCa:RE:Co(モル比)=2.9:0.1:4とし、焼成条件を1100°Cで20時間としたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式: Ca<sub>2.9</sub>RE<sub>0.1</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>8.8~9.2</sub>で表され

る複合酸化物を作製した。

【0030】得られた各複合酸化物について、ゼーベック係数(S)及び電気伝導度(σ)の測定結果を表3に示す。

## 【0031】

【表3】

実施例 No.	R E		ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)	電気伝導度 ( $10^3$ S/m)	測定温度 (°C)
	種類	原料化合物			
33	Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	6.5	600
34	Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	6.8	700
35	Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	6.6	500
36	La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128	7.2	500
37	Ce	CeO <sub>2</sub>	128	7.3	500
38	Pr	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	7.0	500
39	Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	147	6.7	500
40	Sm	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137	7.0	500
41	Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105	7.8	600
42	Tb	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	7.7	600
43	Dy	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127	7.1	600
44	Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136	6.9	700
45	Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137	6.7	700
46	Tm	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123	7.0	700
47	Yb	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	7.1	700
48	Lu	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	8.0	700

【0032】以上の結果から、本発明の複合酸化物が、高いゼーベック係数と高い電気伝導度を有することが判る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた複合酸化物の粉末X線回折パターンを示す図。

【図2】本発明の複合酸化物を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の模式図。

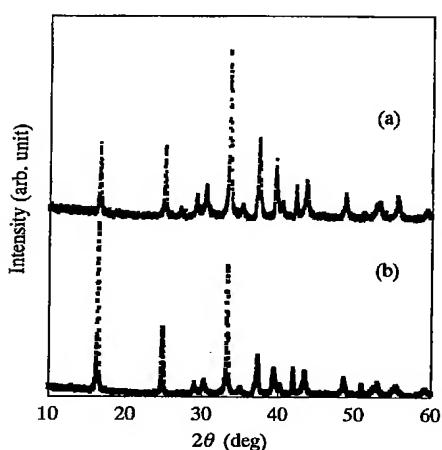
【図3】実施例1で得られた複合酸化物のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ。

【図4】実施例1で得られた複合酸化物の電気伝導度の温度依存性を示すグラフ。

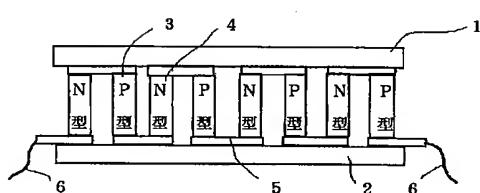
【符号の説明】

1…高温部用基板、2…低温部用基板、3…P型熱電変換材料、4…N型熱電変換材料、5…電極、6…導線

【図1】



【図2】



【図3】

